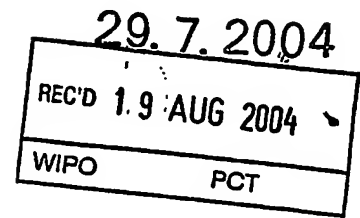


PCT/JP2004/011216

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 8月 7日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-288439
[ST. 10/C]: [JP2003-288439]

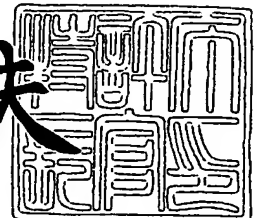
出 願 人
Applicant(s): 花王株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 4月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特2004-3027684

【書類名】 特許願
【整理番号】 103K0096
【提出日】 平成15年 8月 7日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 D21H021/00
【発明者】
 【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内
 【氏名】 小塚 淳
【発明者】
 【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内
 【氏名】 宮原 務
【発明者】
 【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内
 【氏名】 野呂 浩史
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都墨田区文花 2 - 1 - 3 花王株式会社研究所内
 【氏名】 大堀 浩一
【発明者】
 【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内
 【氏名】 濱田 義人
【特許出願人】
 【識別番号】 0000000918
 【氏名又は名称】 花王株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100087642
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 古谷 聡
 【電話番号】 03(3663)7808
【選任した代理人】
 【識別番号】 100076680
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 溝部 孝彦
【選任した代理人】
 【識別番号】 100091845
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 持田 信二
【選任した代理人】
 【識別番号】 100098408
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 義経 和昌
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 200747
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

水溶性固体マトリックス中に、油性製紙用薬剤が油滴として分散された状態で包含されている製紙用薬剤粒子。

【請求項 2】

更に乳化物質を含む請求項 1 記載の製紙用薬剤粒子。

【請求項 3】

油滴径が体積基準平均で $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ である請求項 1 又は 2 記載の製紙用薬剤粒子。

【請求項 4】

油性製紙用薬剤の油滴径を体積基準平均で $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ を有するように分散させた後、水溶性固体マトリックス中に該油滴が分散された状態を保持して得られる製紙用薬剤粒子。

【請求項 5】

油性製紙用薬剤が嵩高剤として使用されるものである請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の製紙用薬剤粒子。

【請求項 6】

乳化物質が水中でカチオン性を示すものを含む請求項 2 ～ 5 のいずれかに記載の製紙用薬剤粒子。

【請求項 7】

水溶性固体マトリックス形成剤を油性製紙用薬剤の融点以上の温度の水に溶解させる工程、次に油性製紙用薬剤及び必要に応じて乳化物質を添加し、油性製紙用薬剤を乳化して乳化物を得る工程、及び乳化物を油性製紙用薬剤の融点以上の温度で乾燥する工程を有する製紙用薬剤粒子の製造方法。

【請求項 8】

乾燥方法が噴霧乾燥法である請求項 7 記載の製紙用薬剤粒子の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】製紙用薬剤粒子

【技術分野】

【0001】

本発明は、製紙用薬剤粒子及びその製造方法に関する

【背景技術】

【0002】

従来、紙製品の製造工程において、光沢性、耐水性等の機能の付与、サイズ性、剛度等の品質の向上、生産性の向上を目的として各種製紙用薬剤が添加されている。これらの製紙用薬剤には、水への溶解度が高いものや低いものがある。

【0003】

水への溶解度が高い薬剤の場合は、水溶液として抄紙工程前に添加したり、抄紙後の表面に塗布したり、浸透させたりして、所望の機能を発現させることができるが、水への溶解度が低い油性製紙用薬剤の場合は、一旦溶剤に溶解しないと均一な配合及び塗布が困難であり、乾燥工程での溶剤回収等の課題も生じる。

【0004】

このように水への溶解度が低い油性製紙用薬剤の製紙工程での使用は、技術的困難性や工程上の不利益を伴うが、その一方で、油性製紙用薬剤が水への溶解度が低いことを利用して、紙の紙質向上剤としての利用がなされている。（特許文献1、2）

油性製紙用薬剤を製紙工程で使用する場合、乳化して油滴径を調整し、水性エマルションとして添加する方法が知られている。例えば、常温で固体の油性製紙用薬剤の場合、油滴径を調整するためには、一度、その融点以上に加熱してから乳化液にする。しかしながら、実際の抄紙場面では大量の水を用いて、通常は常温で操作されるため、いずれかの工程で冷却されることになり、薬剤の状態は液体から固体に変化して不安定になりやすい。このため、冷却される過程で300 μ m以上の凝集物となり、薬剤液中で沈降や浮遊を生じさせて、生産上の問題を引き起こすことがあるほか、オイルスポット等の品質上の問題も生じさせることがある。したがって、このような場合には、急冷等の方法により凝集を抑えつつ冷却する必要があるが、設備負荷が更に増大する。

【特許文献1】特許第2971447号公報

【特許文献2】WO98/03730

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

製紙工程において、水への溶解度が低く、水溶液として取り扱うことが困難な油性製紙用薬剤を添加する際、溶剤を必要とする添加方法ではその回収設備が必要となり、添加時に乳化が必要な方法では、各製紙設備ごとに乳化設備が必要となり、水性エマルションとして保存する場合には有効薬剤の含有率の低さから、膨大な保存スペースが必要となる等の課題がある。

【0006】

本発明は、製紙工程において、水への溶解度が低く、水溶液として取り扱うことが困難な油性製紙用薬剤を添加する際、冷水に添加／攪拌するだけで使用できる製紙用薬剤粒子、及びその製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、課題の解決手段として、水溶性固体マトリックス中に、油性製紙用薬剤が油滴として分散された状態で包含されている製紙用薬剤粒子を提供する。

【0008】

また本発明は、他の課題の解決手段として、水溶性固体マトリックス形成剤を油性製紙用薬剤の融点以上の温度の水に溶解させる工程、次に油性製紙用薬剤及び必要に応じて乳化物を添加し、油性製紙用薬剤を乳化して乳化物を得る工程、及び乳化物を油性製紙用

薬剤の融点以上の温度で乾燥する工程を有する製紙用薬剤粒子の製造方法を提供する。

【0009】

本発明における乳化物質とは、水中において油性製紙用薬剤を乳化させる作用を有するものを意味する。

【発明の効果】

【0010】

本発明の製紙用薬剤粒子は、水への溶解度が低い油性製紙用薬剤を含有しているにも拘わらず、常温における水への分散性が良好であるため、加熱や急冷等の操作が不要である。更に本発明の製紙用薬剤粒子を製紙工程に適用した場合、薬剤による効果が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

＜製紙用薬剤粒子＞

本発明の製紙用薬剤粒子は、水溶性固体マトリックス中に、油性製紙用薬剤が油滴として分散された状態で包含されているものであり、必要に応じて乳化物質を含むことができる。

【0012】

水溶性固体マトリックスは、油滴（油性製紙用薬剤）を包み込むと共に、製紙用薬剤粒子の皮膜も形成している。油滴（油性製紙用薬剤）は、水溶性固体マトリックス内に包み込まれているものであるが、一部が皮膜に露出していても良い。油滴（油性製紙用薬剤）は、水溶性固体マトリックス中で移動しないように固定された状態で存在していることが望ましい。なお、製造時の乾燥処理により、粒子中（例えば、粒子中心部付近）に中空部が存在するものも含まれる。

【0013】

製紙用薬剤粒子の形状は特に制限されるものではなく、球形のほか、不定形でも良く、所望形状に成形することもできる。

【0014】

油滴径は、体積基準平均で $0.1\sim 50\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1\sim 30\mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.5\sim 10\mu\text{m}$ が更に好ましい。体積基準平均は、堀場製作所製LA-910を用いた光散乱法により測定した。

【0015】

油滴径を $50\mu\text{m}$ 以下とすることで、製紙工程に添加したときの分散性が高められ、パルプ表面に大きな塊として存在せず、オイルスポットや、性能のバラツキが起きない。油滴径を $0.1\mu\text{m}$ 以上とすることで、乳化物質の使用量を減少させることができ、汎用乳化機で乳化できるので、製造が容易となる。

【0016】

また、 $300\mu\text{m}$ 以上の大きな油滴は、オイルスポットの直接的な原因となるため極力少ないことが望ましく、油滴中、1容量%以下が好ましく、0.1容量%以下がより好ましい。

【0017】

油滴径は、製造時における乳化液での油滴の粒径と、製紙工程で使用する際における再分散時の粒径が一致していることが、乳化液及び乾燥時の乳化状態が安定であり、カプセル化状態〔水溶性固体マトリックス中に油滴（油性製紙用薬剤）が分散、包含されている状態〕が良好な粒子が得られていることを示しており、性能の安定性や、乾燥時の生産性の面で有利である。しかし、平均粒径 $50\mu\text{m}$ 以下の範囲であれば、乾燥時の安定性不足により、再溶解物に若干の凝集物が見られても実用上問題無いし、製紙場面で特別な設備を必要とせず、冷水に分散するだけで使用可能な製紙用薬剤としての効果が発揮される。

【0018】

製紙用薬剤粒子の平均粒径は、 $10\sim 3000\mu\text{m}$ が好ましく、 $50\sim 1000\mu\text{m}$ がより好ましく、 $100\sim 500\mu\text{m}$ が更に好ましい。平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上では、粒子表面に露出する油滴の割合が小さく、冷水分散性が良いので好ましい。また、平均粒径が $3000\mu\text{m}$ 以下では、汎

用乾燥設備を使用できるので、生産性が良いので好ましい。更に、乾燥方法に噴霧乾燥法を用いる場合には、設備制約上、 $500\mu\text{m}$ 以下にすることが望ましい。なお、この平均粒径の測定方法は、後述する実施例における製紙用薬剤粒子の平均粒径の測定法と同じである。

【0019】

以下、製紙用薬剤粒子を構成する各成分について説明する。

【0020】

(水溶性固体マトリックス)

水溶性固体マトリックスを形成する成分(水溶性固体マトリックス形成剤)としては、グルコース、果糖、乳糖、麦芽糖、蔗糖等の水溶性糖類、デキストリン、マルトデキストリン、シクロデキストリン等の加水分解デンプン、オクテニルコハク酸デンプン等の加工デンプン、ゼラチン、寒天、カルボキシメチルセルロースナトリウム、ポリビニルアルコール等が挙げられる。これらは、製紙用薬剤粒子の保存時における変質や吸湿を抑制する等の目的で、末端修飾等の加工が施されたものであっても良い。

【0021】

これらの中でも、緻密な構造の水溶性固体マトリックスが得られるため、マルトデキストリン、シクロデキストリン、オクテニルコハク酸デンプン等のデンプン類が好ましい。ここで緻密な構造とは、水性固体マトリックス中に空隙が存在するが、空隙径が小さいもの(微細な空隙)であるような構造を意味する。

【0022】

(油性製紙用薬剤)

油性製紙用薬剤は、水への溶解度が小さく、水に溶解して抄紙工程に導入することが困難なものであれば良く、嵩高剤としての使用が好適な例である。本発明における「嵩高剤」とは、紙に要求される各種特性を損なうことなく、紙の嵩を高める(密度を小さくする)ように作用する成分を意味するものであり、具体的には、実施例において示された「緊度」を小さくできるものである。

【0023】

油性製紙用薬剤は、1質量%濃度になるように水に添加・攪拌した後(途中で 100°C 以下に加温しても良い)、 20°C に維持した場合に均一透明にならないものが好ましい。

【0024】

油性製紙用薬剤は、下記(i)~(viii)からなる群より選ばれる1種以上の化合物が好ましく、サイズ性能の点から、 20°C で固体のものが好ましい。固体は、融点以下の状態にあるもの、或いは融点を超える状態であっても、流動性を持たないか、著しく流動性が低下した状態にあるものを意味する。

【0025】

(i)オルガノポリシロキサン化合物

25°C の粘度が $10\sim 1,000,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ のメチルポリシロキサン、グリフィン法によるHLBが $1\sim 14$ のポリオキシエチレンメチルポリシロキサン共重合体、HLBが $1\sim 14$ のポリ(オキシエチレン・オキシプロピレン)メチルポリシロキサン共重合体などが挙げられる。

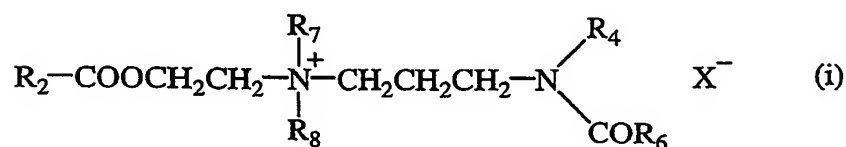
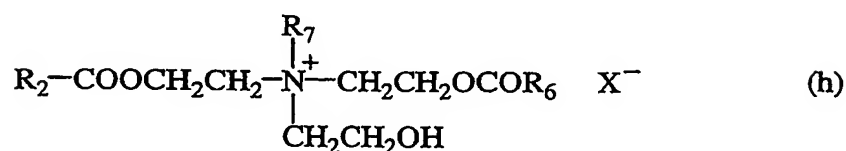
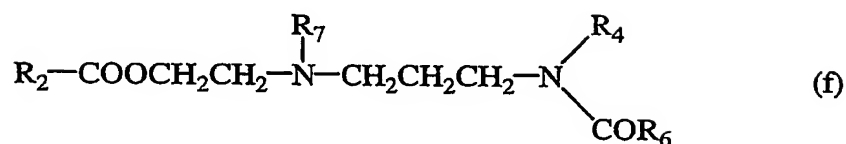
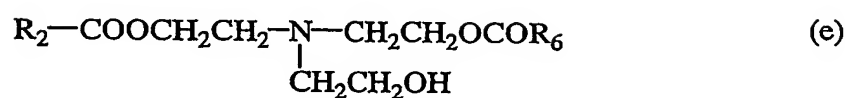
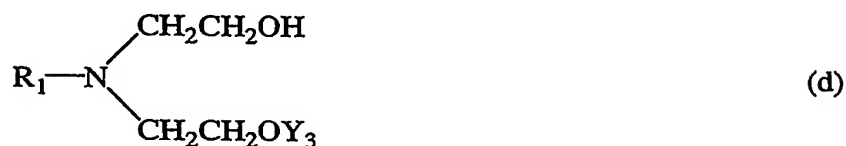
【0026】

(ii)アミン化合物、(iii)アミン酸塩化合物、(iv)4級アンモニウム化合物、(v)イミダゾール化合物

下記一般式(b)~(j)で示される化合物などが挙げられる。なお、アミン酸塩はイオン化したものも、イオン化してないものも含む。

【0027】

【化1】



【0028】

〔式中、

Y_1, Y_2 : 互いに同一又は相異なって、水素原子、 R_4 、 R_6 $\text{CO}-$ 、 $-(\text{AO})_n-\text{COR}_3$ 又は $-(\text{AO})_n-\text{H}$

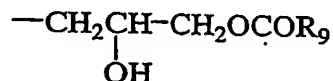
AO : 炭素数 2 ~ 4 のアルキレンオキシド

Y_3 : 水素原子又は $-COR_6$

【0029】

【化2】

$Z: -CH_2CH_2O(AO)_n-OCOR_9$ 又は



【0030】

R_1 : 炭素数 8 ~ 35 のアルキル基、アルケニル基又は β -ヒドロキシアルキル基である

R_2, R_3, R_6, R_9 : 炭素数 7 ~ 35 のアルキル基、アルケニル基又は β -ヒドロキシアルキル基

R_4, R_5 : 水素原子又は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基

R_7, R_8 : 炭素数 1 ~ 3 のアルキル基

R_{10} : 水素原子又は R_9

n : 1 ~ 20 の数で平均モル数

X^- : 陰イオン]

(vi) 炭化水素化合物

ワックス、パラフィン、ポリエチレンなどが挙げられる。

【0031】

(vii) アルコール化合物

炭素数 6 ~ 22 の直鎖又は分岐鎖の 1 価アルコール、多価アルコール、又はこれらの炭素数 2 ~ 4 のオキシアルキレン基付加物等が挙げられる。更に、前記アルコールの末端の一部又は全部にアルキル基が付加されたエーテル化合物も含まれる。

【0032】

多価アルコールは、エーテル基を含んでいてもよい総炭素数 2 ~ 24 の 2 ~ 14 価アルコールが好ましく、2 ~ 8 価アルコールがより好ましく、3 ~ 6 価アルコールが特に好ましい。

【0033】

2 価アルコールとしては、エーテル基を含んでいてもよい総炭素数 2 ~ 10 のもの、例えばプロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブチレングリコール、ジブチレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコールなどが挙げられる。

【0034】

3 価以上のアルコールとしては、エーテル基を有していてもよい総炭素数 3 ~ 24 のアルコールで、1 分子中の総水酸基数 / 総炭素数 = 0.4 ~ 1 であるもの、例えばグリセリン、ポリグリセリン (平均縮合度 2 ~ 5)、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、アラビトール、ソルビトール、スタキオース、エリトリット、アラビット、マンニット、グルコース、ショ糖などが挙げられる。

【0035】

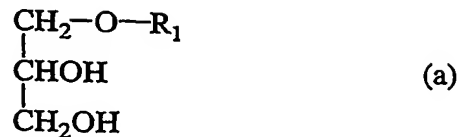
より好ましくはエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、エーテル基を有していてもよい総炭素数 3 ~ 12 のアルコールで、1 分子中の水酸基数 / 総炭素数 = 0.5 ~ 1 である 3 価以上のアルコールである。特に好ましくはグリセリン、ポリグリセリン (平均縮合度 2 ~ 4)、ペンタエリスリトールである。

【0036】

エーテル化合物としては、グリセリルエーテル化合物等が挙げられ、下記一般式 (a) で示される化合物が好ましい。

【0037】

【化3】



【0038】

(式中、R₁ は炭素数 8～35 のアルキル基、アルケニル基又は β-ヒドロキシアルキル基である。)

(viii) 分子内にカルボニル基とアルキル基を有する化合物

脂肪酸、脂肪酸とアルコールのエステル、脂肪酸アミド、脂肪酸アミドアミン、又はこれらの炭素数 2～4 のオキシアルキレン基付加物、ロジン、アルキルケテンダイマー、アルケニル無水コハク酸などが挙げられる。

【0039】

脂肪酸は、炭素数 1～24、好ましくは炭素数 10～22 の脂肪酸が挙げられ、飽和、不飽和、直鎖、分岐鎖の何れでもよく、特に直鎖脂肪酸が好ましい。更に好ましくは、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ペヘン酸、オレイン酸であり、特にステアリン酸が好ましい。

【0040】

アルコールの具体例としては、(vii) アルコール化合物において例示したものが挙げられる。

【0041】

これらのエステルは、公知のエステル化反応及びアルキレンオキシド付加反応により、得ることができる。例えば、脂肪酸と多価アルコールの混合物に、要すればエステル化触媒を添加し、150～250℃で反応させることによりエステルが得られ、更にアルカリ触媒などの存在下に炭素数 2～4 のアルキレンオキシドを付加することにより、アルキレンオキシド付加エステルが得られる。また、脂肪酸あるいは多価アルコールにアルキレンオキシドを付加後、エステル化してもよい。更に、脂肪酸にアルキレンオキシド付加のみを行って得られる場合もある。

【0042】

このエステルのエステル平均置換度は、好ましくは 1 モルの多価アルコール当たり、アルコール中の OH が 10～95 当量% 置換されたものであり、特に好ましくは 1 モルの多価アルコール当たり 1～2 モルのエステル基を有するものである。

【0043】

アルキレンオキシド付加エステルを用いる場合、アルキレンオキシド (AO) の平均付加モル数は、エステル 1 モル当たり平均で 0 モル超 12 モル未満であり、0.1～6 モルが好ましい。なお、エチレングリコールなどのように AO 基となり得る多価アルコールを使用した場合には、それらも AO 基の数に算入する。アルキレンオキシドは、エチレンオキシド (EO)、プロピレンオキシド (PO) が好ましい。これらは EO、PO の単独あるいは EO と PO の混合の何れでもよい。本発明では、AO 基を含まない多価アルコールと脂肪酸のエステルを用いることが特に好ましい。

【0044】

特にグリセリン、ポリグリセリン (平均縮合度 2～4)、ペンタエリスリトールから選ばれるアルコールとステアリン酸とのエステル化合物が好ましい。

【0045】

(乳化物質)

乳化物質は、必要に応じて含有される成分である。乳化物質は、油性製紙用薬剤を乳化できる物質であれば良く、一般的な乳化剤のほか、乳化状態 (互いに溶解しにくい 2 種の液体において、一方が連続相、他方が微粒子となって分散相を形成し、比較的安定な系を形成している状態を示す) を形成させ得る物質であれば良い。

【0046】

乳化物質としては、非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、両性界面活性剤、保護コロイド能や界面活性能により乳化する高分子物質等が挙げられる。

【0047】

非イオン界面活性剤としては、グリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンエーテルが挙げられ、陰イオン界面活性剤としては、脂肪酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩が挙げられ、陽イオン界面活性剤としては、アルキルアミン塩、4級アンモニウム塩が挙げられ、両性界面活性剤としては、アルキルベタイン、アミノオキサイドが挙げられる。

【0048】

高分子物質としては、カチオン化セルロース、メチルセルロース等のセルロース系のもの；アルキル澱粉、カチオン化澱粉、オクテニルコハクサン澱粉等のデンプン系のもの；アラビアガム、グアーガム、キサンタンガム等の多糖類系のもの；カゼインナトリウム等のタンパク質系のもの；ポリビニルアルコール、カチオン基とアルキル基を1分子中に備えた合成ポリマーが挙げられる。

【0049】

これらの中でも、カチオン化セルロース、カチオン化澱粉、カチオン基とアルキル基を1分子中に備えた合成ポリマー等の水中でカチオン性を有するものが、油性製紙用薬剤にカチオン性を付与し、パルプ等（水中では表面がマイナスに荷電）への定着性を増強できるので好ましい。

【0050】

更に、カチオン基とアルキル基を1分子中に備えた合成ポリマーは、製紙用薬剤の特性に合わせたカチオン基／アルキル基の比率や分子量に調整することで、乳化液や乳化液の乾燥過程での安定性を向上することができるので好ましい。

【0051】

（その他の成分）

本発明の製紙用薬剤粒子には、水中での乳化安定性を損なわない種類及び量の他の成分、例えば分散剤、着色物質、溶剤、無機塩が含まれていても良い。

【0052】

（各成分の含有量）

製紙用薬剤粒子中の水溶性固体マトリックスの含有量は、製造コストを抑制する観点、油性製紙用薬剤の分散性を高める観点から、5～90質量％が好ましく、10～70質量％がより好ましく、20～50質量％が更に好ましい。

【0053】

製紙用薬剤粒子中の油性製紙用薬剤の含有量は、製造コストを抑制する観点、油性製紙用薬剤の分散性を高める観点から、10～95質量％が好ましく、30～90質量％がより好ましく、50～80質量％が更に好ましい。

【0054】

製紙用薬剤粒子中に乳化物質を含む場合の含有量は、油性製紙用薬剤の種類や量、目的とする油滴径等に応じて調整されるが、0.1～30質量％が好ましく、0.5～20質量％がより好ましく、1～10質量％が更に好ましい。

【0055】

但し、加工デンプン等には、マトリックス形成能と乳化作用を併せ持つ物質もあり、その場合には、合計量で上記範囲内であることが好ましい。

【0056】

＜製紙用薬剤粒子の製造方法＞

本発明の製紙用薬剤粒子の製造方法を工程ごとに説明する。以下の各工程は、それぞれ独立した工程でも良いし、2以上の工程を連続した1つの工程にしても良い。更に、必要に応じて、適宜他の工程を付加することができる。

【0057】

最初の工程において、水溶性固体マトリックス形成剤を油性製紙用薬剤の融点以上に温度調整された水に溶解させた後、続く工程において、前工程で得られた水溶性固体マトリックス形成剤の水溶液に油性製紙用薬剤及び乳化物質を添加し、油性製紙用薬剤を乳化して乳化物を得る。

【0058】

水の配合量は、乳化液全体を100質量部としたときに、好ましくは20~80質量部、より好ましくは25~70質量部、更に好ましくは30~60質量部である。水の配合量が20質量部以上では、乳化物質が十分に機能するので、安定な乳化液が得られる。水の配合量が80質量部以下では、乾燥工程で除去する水分量が少ないので、生産性が向上する。

【0059】

この工程の処理は、油性製紙用薬剤を安定にかつ所望の油滴径（体積基準平均で $0.1\sim 50\mu\text{m}$ ）になるように乳化・分散させるため、静止型乳化・分散機、ホモミキサー等の攪拌型乳化機、ホモジナイザー等の高圧乳化機、ラインミキサーを使用することが好ましい。

【0060】

次の工程において、前工程で得られた乳化物を乾燥する。この工程の乾燥温度は、目的とする製紙用薬剤粒子の融点以上であることが、乾燥工程での油滴の凝集を抑制できるので好ましい。具体的には、 $100\sim 250^{\circ}\text{C}$ の範囲内で乾燥処理することが望ましい。

【0061】

このように油性製紙用薬剤の融点以上の温度で乾燥することにより、油性製紙用薬剤が油滴の状態を保ったまま（油滴径が体積基準平均で $0.1\sim 50\mu\text{m}$ の状態を保ったまま）水溶性固体マトリックス中に分散・固定化される。このため、粒子化後、融点以下で保存したり、製紙工程に添加するために融点以下で水に溶解させた場合にも、凝集物が生じにくい。

【0062】

乾燥法としては、噴霧乾燥、真空乾燥、凍結乾燥、ベルト乾燥、棚乾燥、ドラム乾燥等が適用できるが、これらの乾燥法の中でも噴霧乾燥法が好ましい。

【0063】

その後、得られた製紙用薬剤粒子を目的により2次加工することもできる。例えば、篩い分けによる微粉、粗粉の除去、造粒又は粉碎操作による粒径の調整、形状の加工、顔料及び染料による着色、安定性向上等を目的としたコーティング等の処理を付加することもできる。また、製紙場面での安定性や品質の向上を目的として、分散剤や安定化剤を配合して、製紙用薬剤粒子を含む組成物とすることもできる。

【0064】

＜製紙用途への適用＞

本発明の製紙用薬剤粒子は、サーモメカニカルパルプ（TMP）などの機械パルプ、LBKPなどの化学パルプなどのヴァージンパルプ、古紙パルプなどのパルプ原料、これらの混合原料に広く適用できる。

【0065】

本発明の製紙用薬剤粒子は、製紙工程において、抄紙工程以前のパルプスラリーや使用水中に添加される（内添）。その添加場所は、パルプ原料の稀薄液が金網上を進む間に濾水されて紙層を形成する抄紙工程以前で、ミキシングチェスト、種箱、マシンチェストやヘッドボックスや白水タンクなどのタンク、あるいはこれらの設備と接続された配管中（ファンポンプ等）に添加してもよいが、ミキシングチェスト、種箱、マシンチェスト、ファンポンプで添加するなど、均一にパルプ原料にブレンドできる場所が望ましい。

【0066】

また必要に応じて製紙用薬剤粒子と共に、サイズ剤、填料、歩留り向上剤、濾水性向上剤、紙力向上剤、硫酸アルミニウム、アクリルアミド基を有する化合物、ポリエチレンイミンなどの定着促進剤（パルプへの定着促進剤）などを併用してもよいが、これらの成分

は、紙の製造工程において、本発明の製紙用薬剤粒子とは別に添加することが望ましい。

【0067】

本発明の製紙用薬剤粒子を製紙方法に適用した場合、水を含むパルプ原料に添加すると、水溶性固体マトリックスが水に溶解して速やかに油滴（油性製紙用薬剤）が分散され、パルプ原料と混合される。そして、そのまま抄紙され、パルプシート中に油滴（油性製紙用薬剤）が残存する結果、薬剤の機能が発揮される。

【0068】

本発明の製造方法において、製紙用薬剤粒子は、パルプ原料100質量部に対して0.01～5質量部の添加、特に0.1～2質量部の少量添加した場合でも、紙質の向上効果を示し、また作業性が改善される。

【0069】

また、本発明の製造方法を適用して得られたパルプシートは、紙パルプ技術便覧（紙パルプ技術協会発行、455～460頁、1992年）に記載された品目分類の中の新聞巻取紙、印刷・情報用紙、包装用紙、衛生用紙などの紙、又は板紙に好適に用いられる。

【実施例】

【0070】

(1) 使用成分

（水溶性固体マトリックス形成剤）

エマルスター30：松谷化学工業（株）製の加工澱粉

パインデックス#2：松谷化学工業（株）製のマルトデキストリン

（油性製紙用薬剤）

嵩高剤A：ペンタエリスリトールステアレート、エステル平均置換度45当量%，融点約50℃

（乳化物質）

カチオン化澱粉1：カチオン化タピオカ澱粉（N%=0.04%）

カチオン化澱粉2：カチオン化コーン澱粉（N%=0.6%）

シュガーエステルS270：三菱化学フーズ（株）製の乳化剤

カチオンポリマー：ラウリルメタクリレート／ジメチルアミノエチルメタクリレートのメチルクロライド四級化物＝15モル％／85モル％で重合された合成ポリマー

(2) 評価方法

（油性製紙用薬剤の油滴径測定）

水を分散媒として用い、堀場製作所製のLA-910を用いた光散乱法により測定した。

【0071】

（製紙用薬剤粒子の平均粒径）

エタノールを分散媒として用い、堀場製作所製のLA-910を用いた光散乱法により測定した。但し、平均粒径が50 μ mを超えるものについては、大粒径のものが沈降によりうまく測定されていない可能性があるため、JIS K-3362に規定された乾式篩分法を用いた。この方法により測定される平均粒径は、質量基準となるがその値を代用する。なお、実施例中の数字は、50 μ m以下の数値は光散乱法により測定した体積基準平均粒径、50 μ mを超える数値は乾式篩分法による質量基準平均粒径を用いた。

【0072】

（剤有り姿添加率）

パルプに対する薬剤の添加質量%を示す。有り姿とは、主基剤の含有量は考慮せず、薬剤（本発明の製紙用薬剤粒子又はKB115）の添加量を示している。

【0073】

（Kett水分）

Kett水分計で測定した乾燥減量を示す。測定条件は、（株）ケット科学研究所製の赤外線水分計FD-240-2、試料2g、105℃、30secAUTO（30秒間質量変化が無くなったら終了）。

【0074】

平均粒径 (710PASS)、710PASS率

噴霧乾燥により得られた粉末を、目開き710 μ mの標準篩にて篩い分けた場合の篩通過率が710PASS率とし、この篩通過品の粒度を、JIS K-3362に規定された乾式篩分法にて測定した際の質量基準平均粒径を平均粒径 (710PASS) とした。710PASS率が高いほど、生産性が高いことを示す。

【0075】

(冷水分散性)

2 L ビーカーに20℃の水900gを仕込み、4枚平羽根攪拌翼を用いてボルテックスの最深部が500mlの目盛になるように攪拌しながら試料100gを投入し、30分後の状態を目視で観察すると共に、油滴径の測定 (堀場製作所製LA-910を用いた光散乱法) を行った。

【0076】

(嵩向上率)

嵩高剤Aによる嵩向上効果を、下記条件にて抄紙した紙の緊度を測定することにより求めた。

【0077】

嵩向上率 = $\left[\left(\text{試料無添加品の緊度} \right) / \left(\text{試料添加品の緊度} \right) - 1 \right] \times 100 \text{ (\%)}$

抄紙法: 1質量%のLBKPパルプスラリーを、抄紙後のシートの坪量が80g/m²になるように量りとり、攪拌下、硫酸アルミニウム0.5% (対パルプ量)、カチオン化澱粉としてCato302 (日本エヌエスシー (株) 製) 0.3%、AKDサイズ剤としてサイリオン-94 (花王 (株) 製) 0.2%、軽質炭酸カルシウムとしてホワイトンPC (白石工業 (株) 製) 15%を順次添加した後、パルプ濃度0.5%に希釈した。

【0078】

更に実施例の製紙用薬剤粒子又は比較例の嵩高剤を、水に希釈して又はそのまま、攪拌下、室温 (20-25℃) にて添加し (表1、2に示す分散濃度)、歩留まり剤としてパーコール47 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製) 0.015質量%を添加した。

【0079】

これを丸型タッピー抄紙機にて150メッシュワイヤーで抄紙し、湿紙を得た後、湿紙の両面を各2枚ずつのアドバンテック製No. 26丸型濾紙で挟み、3.5kg/cm²で5分間プレスし、鏡面ドライヤーを用いて105℃で2分間乾燥した。乾燥されたシートを、23℃、50%RHの条件で1日間調湿した後、表1、表2に示す各項目の測定をした。

【0080】

緊度: 紙の坪量 (g/m²) と厚み (μ m) を測定し、次式: 坪量/厚みにより、緊度 (g/m³) を求める。緊度は、絶対値が小さいほど嵩が高く、緊度の0.02の差は有意差として十分に認識されるものである。

【0081】

(オイルスポット判定法)

目視にて、紙に油滴状の汚れの有無を観察した。

【0082】

比較例1

油性製紙用薬剤として、製紙用嵩高剤KB-115 (花王 (株) 製) を用いた。

【0083】

比較例2

ジャケットに90℃の温水を通液したジャケット付配合槽に、85℃の温水180kgを仕込み、攪拌下にKB-115を20kg仕込み、溶解させた。KB-115が溶解し、液温が80℃以上となったのを確認して、ラインミキサーにより、循環乳化を行った (1時間)。乳化終了時に、熱交換器を通じて50℃以下に急冷しながら、貯槽タンクに送った。できあがった嵩高剤の油滴径は平均5.3 μ mであった。

【0084】

実施例1

表 1 に示す各成分（製紙用薬剤粒子40%、水60%の合計で4 k g）を用い、以下に示す方法で製紙用薬剤粒子を得た。

【 0 0 8 5 】

水、パインデックス# 2、カチオン化澱粉 1 及びエマルスター30を10 L の金属製容器に計量し、この金属製容器を95℃の温水槽に漬けた状態で、ホモミキサー（特殊機化工業（株）製RoboMix）にて液温が90℃になるまで攪拌した。90℃以上で10分間保持し、エマルスター30を十分糊化させた。

【 0 0 8 6 】

その後、温水槽の温度を85℃に変更し、攪拌を継続しながら、嵩高剤 A（融点約50℃）を投入し、60分間乳化させた。得られた乳化液の一部を常温の水中に攪拌下で投入して急冷し、油滴径測定用サンプルとした（油滴径は4.2 μ mであった）。

【 0 0 8 7 】

得られた乳化液を70℃以上に保持したまま、噴霧乾燥塔（東京理化工機（株）製SD-1型）に100g/minの速度で供給し、二流体ノズルで微粒化した（分散ガスは圧縮空気を使用）。乾燥塔に200℃の熱風を供給、乾燥し、サイクロンにて乾燥物を分離回収した。その結果、平均粒径約50 μ mの製紙用薬剤粒子が得られた。各測定結果を表 1、図 1 に示す。

【 0 0 8 8 】

実施例 2

表 1 に示す各成分（製紙用薬剤粒子40%、水60%の合計で130 k g）を用い、以下に示す方法で製紙用薬剤粒子を得た。

【 0 0 8 9 】

300 L ジャケット付配合槽に水を仕込み、攪拌下で、パインデックス# 2 及びカチオン化澱粉 2 を投入し、ジャケットに85℃の温水を入れ、液温を75℃以上まで上げた。

【 0 0 9 0 】

その後、予め70℃以上の温度で混合してあったシュガーエステルS270と嵩高剤 A（融点約50℃）の熔融混合物を投入した。30分間混合した後、ラインミキサー（特殊機化工業（株）製T.K.，パイプラインホモミキサーSL-2型）にて、6600rpmで2時間循環乳化した。得られた乳化液の一部を常温の水中に攪拌下で投入して急冷し、油滴径測定用サンプルとした（油滴径は6.1 μ mであった）。

【 0 0 9 1 】

得られた乳化液を70℃以上に保持したまま、並流式噴霧乾燥塔〔塔径3.2m，噴霧器：アシザワ・ニロアトマイザー（株）製RA-302MZ（ローター径120mm）〕に30 L / hrの速度で供給し、アトマイザー回転数4000r/m，送風180℃の条件で乾燥し、塔下部排出口から乾燥粉を得た。その結果、平均粒径約200 μ m、水分約2%の製紙用薬剤粒子が得られた。各測定結果を表 1、図 1 に示す。

【 0 0 9 2 】

【表1】

	比較例1	比較例2	実施例1	実施例2
KB-115	100	100		
嵩高剤A			52.6	50
カチオン化澱粉1			3.2	
カチオン化澱粉2				3
エマルスター-30			12.7	
シカ-エステルS270				2
ハイテックス#2			31.5	45
合計(100質量%)	100	100	100	100
油滴径(μm)		—	4.2	6.1
乳化液水分(質量%)	—	90	60	60
冷水分散性	分散度(質量%)	10	10	10
	分散状態(目視)	分散せず	均一白濁	均一白濁
	油滴径(μm)	—	5.3	34.9
抄紙評価	剤有姿添加率(対ハルツ%)	—	0	0.3
	嵩向上率(%)	—	0	2
	オイルスポットの有無	—	なし	なし
			なし	なし

乳化液水分(質量%)は、製紙用薬剤粒子を含んだ含量に対する水分量を示す。

【0093】

冷水分散性評価では、常温固体である比較例1のKB115は、常温水中では分散せず塊として浮遊しており、製紙工程に添加可能な薬液を得ることができない。これを製紙工程に添加可能な薬液とするためには、加熱、溶解、乳化、急冷といった設備が必要となる。

【0094】

これに対し本発明の製紙用薬剤粒子は、何れも油滴径 $50\mu\text{m}$ 以下であり、常温において水への分散性が良いので、容易に製紙工程に添加可能な薬液を得ることができる。本発明の製紙用薬剤粒子はその形態が粒子状のため、貯蔵性にも優れている。

【0095】

また、抄紙評価では、本発明の製紙用薬剤粒子は、比較例 2 と同等以上の嵩向上効果が認められた。

【0096】

比較例 3

比較例 2 と同様にして、嵩高剤（油滴径：平均 $5.3\mu\text{m}$ ）を得た。各測定結果を表 2、図 2 に示す。但し、抄紙評価における対パルプ添加率の種類が比較例 2 とは異なっている。

【0097】

実施例 3、4

表 2 に示す各成分（製紙用薬剤粒子 40%、水 60% の合計で各 230 kg）を用い、以下に示す方法で製紙用薬剤粒子を得た。

【0098】

300 L ジャケット付配合槽に水を仕込み、攪拌下でカチオンポリマーを投入し、ジャケットに 85°C の温水を入れ、液温を 75°C 以上まで上げた。

【0099】

嵩高剤 A（融点約 50°C ）を投入し 30 分間混合した後、ラインミキサー（特殊機化工業（株）製 T.K.，パイプラインホモミキサー SL-2 型）にて、6600 rpm で 20 分間循環乳化した。循環乳化を継続しながらバインデックス # 2 を投入し、更に 1 時間循環乳化を継続し乳化液を得た。得られた液の一部を常温の水中に攪拌下で投入することで急冷し、油滴径測定用サンプルとした（油滴径は実施例 3 が $2.0\mu\text{m}$ ，実施例 4 が $2.3\mu\text{m}$ であった）。

【0100】

得られた乳化液を 70°C 以上に保持したまま、並流式噴霧乾燥塔〔塔径 3.2 m，噴霧器：アシザワ・ニロアトマイザー（株）製 RA-302MZ（ローター径 120 mm）〕に 30 L/hr の速度で供給し、アトマイザー回転数 4000 r/m、送風 180°C の条件で乾燥し、塔下部排出口から乾燥粉を得た。その結果、いずれも平均粒径約 $200\mu\text{m}$ 、水分約 2% の製紙用薬剤粒子が得られた。

【0101】

各測定結果を表 2、図 2 に示す。また、実施例 4 で得られた製紙用薬剤粒子の断面写真（走査型電子顕微鏡写真）を図 3 に示す。

【0102】

【表 2】

	比較例 3	実施例 3	実施例 4
製紙用 薬剤粒子	KB-115	100	
	嵩高剤 A		70.0
	カチオンポリマー	1.3	1.8
	ハインツックス#2	48.7	28.2
	合計(100質量%)	100.0	100.0
製紙用薬剤 粒子の物性	乳化液水分(質量%)	60	60
	回収率(%)	88	96
	Kett水分(%)	2.4	1.8
	平均粒径(710PASS)(μm)	185	177
	710PASS率(%)	97.6	97.2
冷水分散性	油滴径(μm)	2.0	2.3
	分散濃度(質量%)	10	10
	分散状態(目視)	均一白濁	均一白濁
抄紙評価	油滴径(μm)	5.3	2.3
	剤有姿添加率(対ハル7%)	0 0.3 0.5 1	0 0.3 0.5 1
	嵩向上率(%)	0.0 1.3 4.5 7.6	0.0 1.6 3.4 6.9
	オイルスポットの有無	なし なし なし なし	なし なし なし なし

乳化液水分(質量%)は、製紙用薬剤粒子を含んだ含量に対する水分量を示す。

【0103】

実施例 3、4 の製紙用薬剤粒子では、乳化物質にカチオンポリマーを用いているため、乳化液の油滴径と分散液の油滴径が良く一致しており、その結果、製紙用薬剤粒子中において、油性製紙用薬剤の良好な分散・固定化ができているものと考えられる。

【0104】

実施例 3、4 の製紙用薬剤粒子は、比較例 3 と較べて嵩向上効果の大幅な上昇が認められたが、これはカチオン密度の高いカチオンポリマーを乳化剤として使ったことによる、パルプへの定着率向上効果であると考えられる。

【0105】

図 3 の SEM 写真からは、製紙用薬剤粒子は中心部に中空部を有しており、残部断面は、微細孔を有する緻密構造であることが確認できた。このような中空部を有する粒子形態にすることにより、水に分散させたときの崩壊性が高められ、水への分散性が高められるので好ましい。

【図面の簡単な説明】

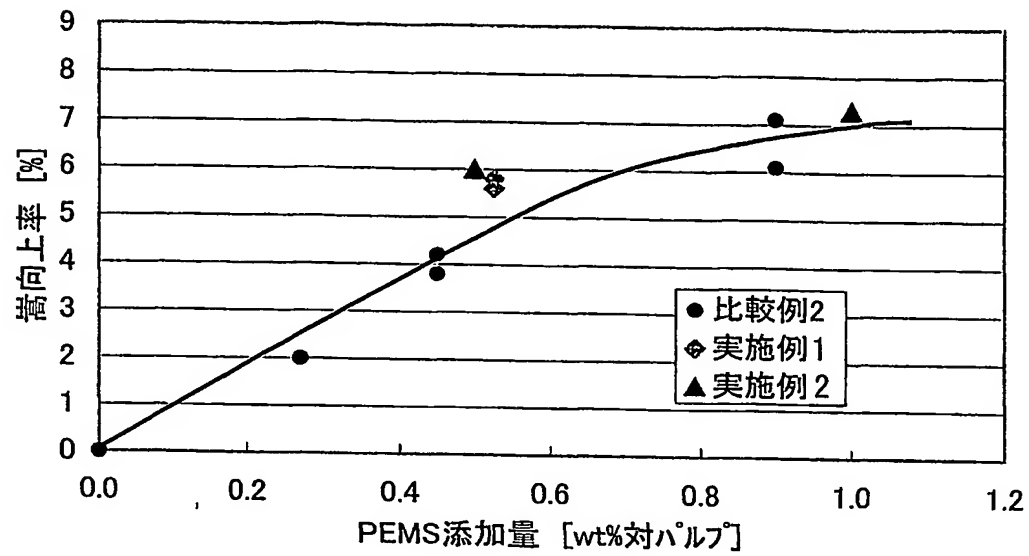
【0106】

【図 1】実施例 1、2、比較例 2 との嵩向上率の対比説明図。

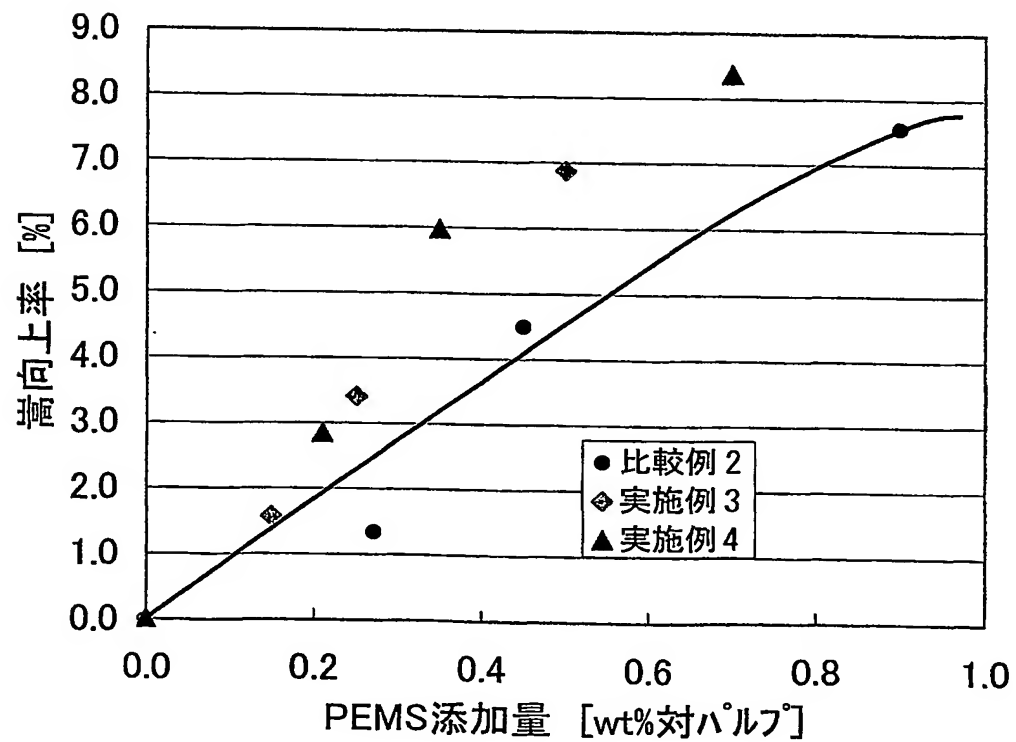
【図 2】実施例 3、4、比較例 3 との嵩向上率の対比説明図。

【図 3】実施例 4 で得られた製紙用薬剤粒子の走査型電子顕微鏡写真による断面図。

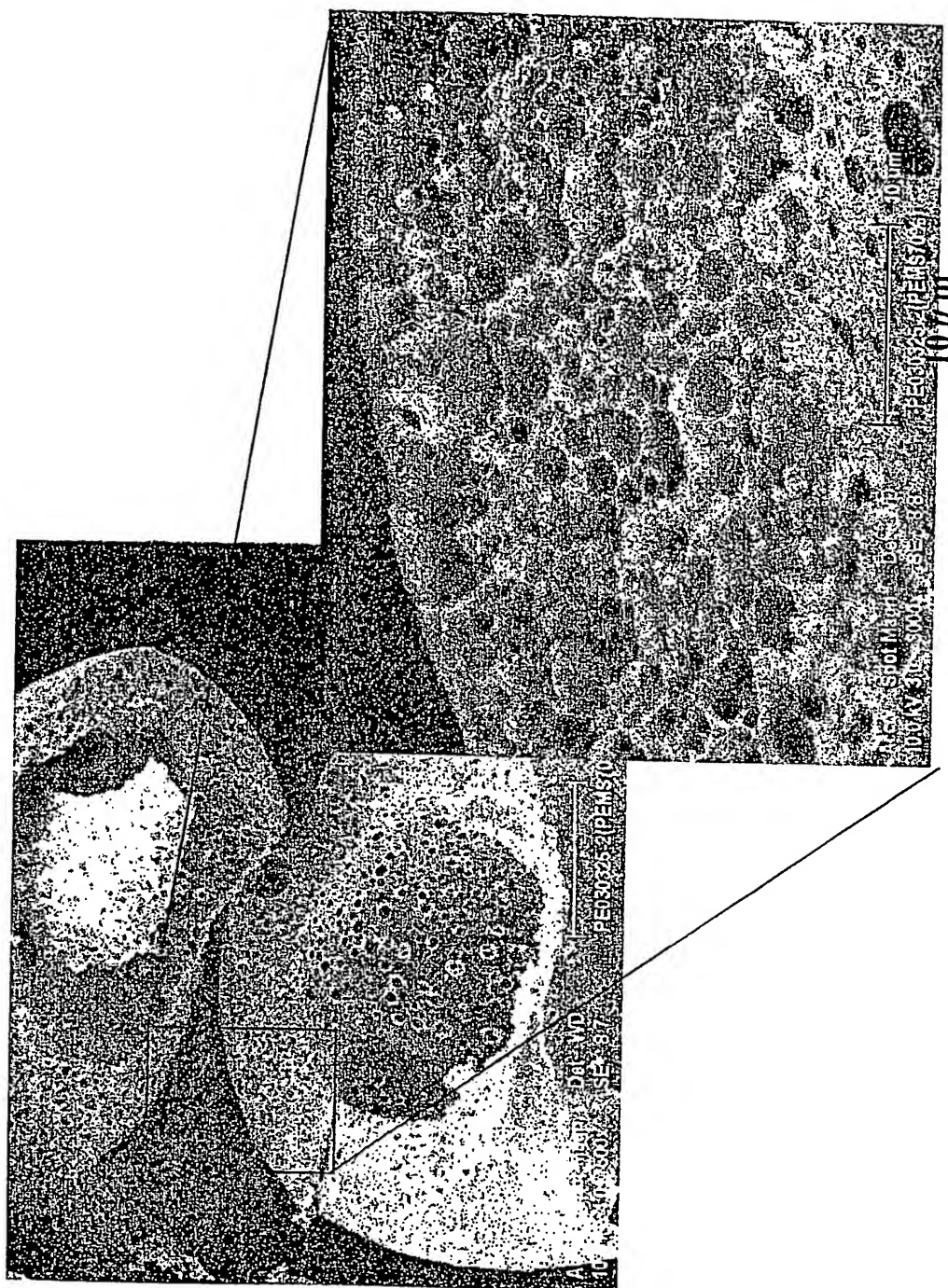
【書類名】 図面
【図 1】



【図 2】



【図 3】



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 常温において水への分散性が良好である製紙用薬剤粒子の提供。

【解決手段】 水溶性固体マトリックス中に、油性製紙用薬剤が油滴として分散された状態で包含されている製紙用薬剤粒子。油滴径は、体積基準平均で $0.1\sim 50\mu\text{m}$ が好ましい。

【選択図】 なし

特願 2003-288439

出願人履歴情報

識別番号

[000000918]

1. 変更年月日

1990年 8月24日

[変更理由]

新規登録

住所

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

氏名

花王株式会社